УДК 537.312.62:620.018.45

МЕТОДЫ ИЗГОТОВЛЕНИЯ И СВОЙСТВА ВТСП-КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ

О.Л. Хасанов

Томский политехнический университет
E-mail: khasanov@tpu.ru

Описаны результаты разработки технологии изготовления высокотемпературной сверхпроводящей керамики на основе ультрадисперсных порошков, включая методы сухого компактирования под воздействием мощного ультразвука. Обоснованы оптимальные условия процессов синтеза ВТСП-порошка и спекания керамики. Представлены данные об эксплуатационных свойствах изготовленных из ВТСП-керамики образцов экранов электромагнитных полей, объёмных СВЧ-резонаторов, керамических сквидов.

Введение

Среди современных керамических материалов особое место занимает высокотемпературная сверхпроводящая (ВТСП) керамика. Явление сверхпроводимости при температуре выше 30 К было экспериментально обнаружено в 1986 году Дж. Беднорцем и К. Мюллером в семействе купрата лантана Ba-La-Cu-O, и вскоре были достигнуты критические температуры сверхпроводящего перехода T_c выше температуры кипения жидкого азота (77 К). С преодолением этого порога возникли захватывающие перспективы практического применения ВТСП в электронике, технике связи и прецизионных измерений, в энергетике, электротехнике, транспорте и других областях.

Поэтому исследования развивались не только в фундаментальном направлении, но и в прикладном аспекте [1]. Ключевой проблемой являлась разработка технологий, позволяющих изготовить из таких хрупких керамических материалов, как сложные купраты, требуемые изделия: провода и кабели, катушки индуктивности, объёмные резонаторы и т.п. Во многих случаях "слаботочного" применения (электроника, датчики) эффективным явилось использование плёночных технологий для изготовления структур на основе ВТСП-плёнок. Однако, для "сильноточных" применений (энергетика, транспорт, ускорительная техника и т.д.) по-прежнему актуальна разработка технологий изготовления объёмных керамических ВТСП-материалов с высокой токонесущей способностью и стабильными свойствами.

В настоящей статье изложены основные результаты исследований по разработке методов изготовления и изучения свойств ВТСП-керамики семейства $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. Целью работы являлась разработка методов синтеза ультрадисперсного порошка (УДП) ВТСП-фазы, его компактирования и спекания монофазной сверхпроводящей керамики с высокими критическими характеристиками.

Твердофазный и самораспространяющийся высокотемпературный синтез ВТСП

Синтез сверхпроводящей орторомбической фазы $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ($x<0,4$ – фаза "1-2-3") – многостадийный процесс последовательных химических и структурных превращений синтезируемых компонентов. Среди многих известных методов синтеза ВТСП-порошков нами разрабатывался метод твердофазного керамического синтеза.

Как известно, твердофазный синтез является диффузионным процессом. Анализ его протекания и термодинамических условий синтеза показал, что при понижении температуры синтеза фазы 1-2-3 ниже общеизвестной 950 °С уменьшается вероятность образования не сверхпроводящей фазы 2-1-1, предотвращается спекание образующихся зёрен фазы 1-2-3, нежелательное на стадии синтеза. Такие условия достигаются при использовании всех реагентов или одного из них в виде УДП. В [2–5] показано, что в исходной шихте в ультрадисперсном состоянии достаточно использовать лишь медь. В шихте состава 1-2-3 с применением УДП

Cu температура синтеза понижается до 920 °C, а длительность образования ВТСП-фазы уменьшается на 12 ч что связано с увеличением числа зародышей за счёт геометрического фактора – большего числа и площади контактов между УДП Cu и более крупными частицами Y_2O_3 и $BaCO_3$. Интенсификация кинетики фазообразования обусловлена повышением коэффициента диффузии вещества субмикронных частиц меди (имеющих максимальное стехиометрическое содержание в шихте) на границе реагентов за счёт их поверхностной активности, дефектности и термодинамической метастабильности структуры, а также эффективным отщеплением зёрен промежуточных фаз синтеза от более крупных частиц реагентов вследствие межкристаллитных напряжений. В результате синтезируется монофазный УДП ВТСП $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ со средним размером частиц 0,4...0,7 мкм, критической температурой сверхпроводящего перехода T_c = 95 K и шириной этого перехода ΔT_c = 1 K.

Синтез ВТСП-фаз возможно осуществить не только путем твердофазных реакций, но и методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [2, 6], когда реакция синтеза осуществляется в результате послойного саморазогрева смеси реагентов вследствие экзотермического теплового эффекта.

Образование соединения $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ с таким экзотермическим эффектом возможно по реакции:

$$1/2Y_2O_3 + 2BaO_2 + 3Cu + nO_2 \rightarrow YBa_2Cu_3O_{7-x} + Q,$$

где BaO_2, O_2 – окислители; Cu – металлическая не окисленная медь-восстановитель.

Применение УДП Cu интенсифицирует реакцию синтеза и увеличивает её тепловой эффект Q (определяющий самоподдерживание реакции в шихте) вследствие высокой запасённой энергии ультрадисперсных частиц.

С целью определения закономерностей СВС системы 1-2-3 с использованием УДП Cu нами проведены исследования процесса в токе кислорода и на воздухе, возможности регулирования температуры горения введением дополнительного окислителя, степенью уплотнения исходной шихты, подбором геометрии образцов. В этих исследованиях была поставлена задача определить условия, при которых температура горения лежит в пределах 900...970 °C, т.е. соответствует температуре синтеза и спекания ВТСП-фазы 1-2-3.

Из гомогенизированной шихты исходных компонентов сухим статическим одноосным прессованием формовались прессовки различных диаметров D_p (7, 10, 14 и 18 мм) высотой 3 мм при давлении прессования P от 50 до 350 МПа.

Волна горения в прессовках инициировалась двумя способами: быстрым нагревом всей прессовки в специально изготовленной трубчатой печи до 800 °C и с помощью электрической спирали, нагревавшей поверхность прессовки до 750 °C. В обоих случаях непосредственно после СВС эффект Мейснера в образцах не наблюдался и для образования ВТСП-фазы был необходим дополнительный отжиг при 950 °C в течение 2...8 ч. Очевидно, что для прессовок исследуемой геометрии горение происходит в существенно не адиабатическом режиме, который не соответствует термодинамическим условиям образования ВТСП-фазы.

Рентгенофазовый анализ, проведенный для образцов после СВС перед отжигом, показал наличие фаз $Y_4Ba_3O_9$, $BaCuO_2$, тетрагональной фазы 1-2-3, не прореагировавших CuO, Cu, Y_2O_3, а также незначительное количество орторомбической фазы 1-2-3. Содержание ВТСП-фазы $C_{сп}$ увеличивалось до 40 % после отжига при 950 °C в течение 2 ч и до 50...60 % после отжига при 950 °C в течение 6 ч.

Значения величины эффекта Мейснера χ, коррелирующей с содержанием ВТСП-фазы в образцах, в зависимости от давления прессования шихты перед инициированием СВС и геометрии образцов показаны на рис. 1.

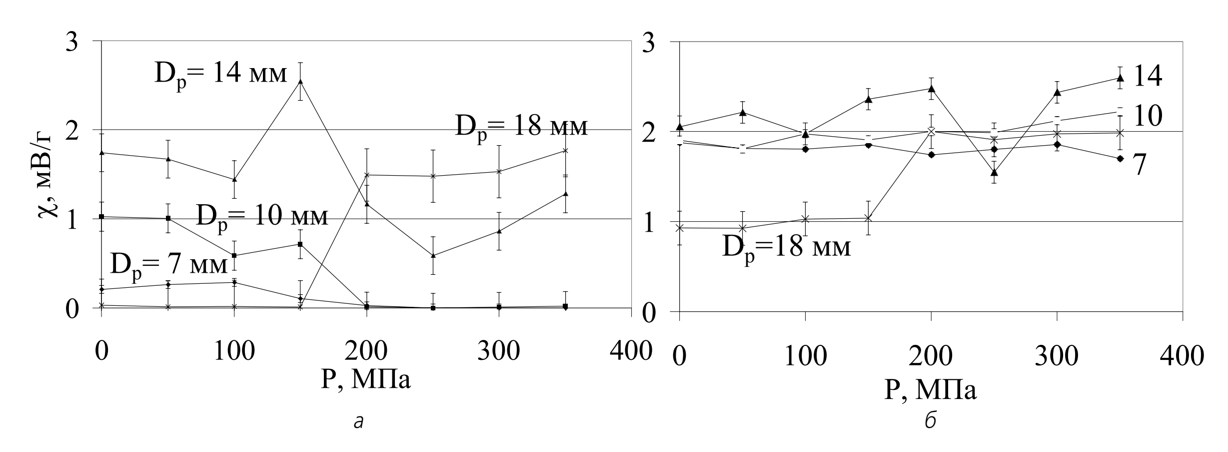


Рис. 1. *Величина эффекта Мейснера в ВТСП-прессовках, синтезированных методом СВС и отожжённых при 950 °C в течение 2 ч (а), а затем 6 ч (б) – в зависимости от давления прессования* ***P***

Сухое прессование УДП ВТСП под действием ультразвука

На всех технологических этапах изготовления ВТСП-керамики необходимо учитывать метастабильность ромбической ВТСП-фазы 1-2-3 и её высокую чувствительность к содержанию кислорода, присутствию паров воды. В этой связи актуальна разработка методов компактирования жёсткого ВТСП-порошка, особенно высокодисперсного (синтезированного из УДП меди), без применения связующих и пластификаторов. Поэтому нами был применён метод сухого прессования ВТСП-порошка под ультразвуковым воздействием (УЗВ), подводимым перпендикулярно усилию прессования [7, 8].

Целью этих исследований являлось изучение влияния температуры спекания на плотность ВТСП-керамики, изготовленной с применением УДП Cu и по стандартной технологии, спрессованной при различных режимах УЗВ.

Образцы прессовались в виде таблеток диаметром 11,2 мм как под УЗ-воздействием, так и в статическом режиме. Интенсивность УЗВ задавалась выходным напряжением УЗ-генератора $U_{УЗВ}$ 50, 75 и 100 В, что соответствовало амплитудам колебаний стенки пресс-формы $A_{УЗВ}$=5, 10 и 15 мкм на частоте 21,5 кГц [8]. Спекание проводилось при пониженных температурах: 890 °С (для образцов с УДП меди) и 950 °С (для образцов из стандартных реактивов) в течение 48 ч. Результаты экспериментов представлены на рис. 2.

Для всех режимов прессования наиболее плотная керамика спекалась из шихты с УДП Cu (значения 1, 2, 3 на рис. 2, *б*), хотя плотность прессовок немонотонно зависела как от типа шихты, так и от значений ***P***, $U_{УЗВ}$. Для образцов с УДП УЗ-прессование в исследованном диапазоне $U_{УЗВ}$ практически не влияло на плотность керамики (значения 1, 2, рис. 2, *б*). Очевидно, для высокодисперсного ВТСП-порошка, синтезированного из УДП, субмикронные размеры частиц существенно меньше амплитуды колебаний матрицы $A_{УЗВ}$ = 5, 10 и 15 мкм и звук проходит через прессовку жёсткого ВТСП-порошка, не вызывая колебательного смещения частиц.

Лишь при *P*=907 МПа, $U_{УЗВ}$=75 В (кривая 2, рис. 2, *а*) наблюдалось уменьшение плотности прессовки – вследствие агломерирования порошка под вибрационным УЗ-воздействием данной амплитуды. После спекания плотность этих образцов достигала плотности других образцов из УДП, прессовавшихся при 907 МПа (кривая 2, рис. 2, *б*), что свидетельствует об активационном УЗ-воздействии на прессуемые частицы порошка.

Плотность керамики из стандартных реактивов ухудшалась после УЗ-прессования с $U_{УЗВ}$=50 В и улучшалась при $U_{УЗВ}$=75 В, 100 В по сравнению со статическим прессованием (кривая 5, рис. 2, *б*). Для крупнодисперсной ВТСП-шихты в исследованных режимах УЗВ проявлялись квазирезонансные эффекты совпадения амплитуды колебаний с размерами частиц или агломератов, отражающиеся в повышении плотности прессовок и спечённой керамики при $A_{УЗВ}$ = 10 и 15 мкм ($U_{УЗВ}$=75 и 100 В – кривые 5 на рис. 2).

Вследствие пониженных температур спекания (890 °С для образцов из УДП и 950 °С для образцов из стандартных реактивов) плотность ВТСП-керамики в данных экспериментах не превышала 5,45 г/см^3 – 86 % от теоретической плотности. После проведённой оптимизации режимов сухого прессования и спекания УДП ВТСП плотность керамики достигала 6 г/см^3 (см. табл. 1).

На электрофизические характеристики керамических ВТСП изделий существенно влияет величина зёрен анизотропной сверхпроводящей фазы и их текстурированность. При обычной термообработке на этой стадии спекания ВТСП отсутствует явно выраженная анизотропия роста зерен. Однако направленная деформация, создаваемая при одноосном сухом прессовании анизотропных зёрен перовскитоподобной фазы 1-2-3, создаёт некоторое выделенное направление, и система перестает быть изотропной. Перпендикулярно направлению усилия прессования в процессе спекания происходит ориентированный рост зёрен, т.е. образуется текстура. Если в процессе одноосного сухого компактирования ВТСП-прессовку выдержать длительное время (10...20 ч) под давлением (т.е. создать в ней равномерное напряжение и направление деформа-

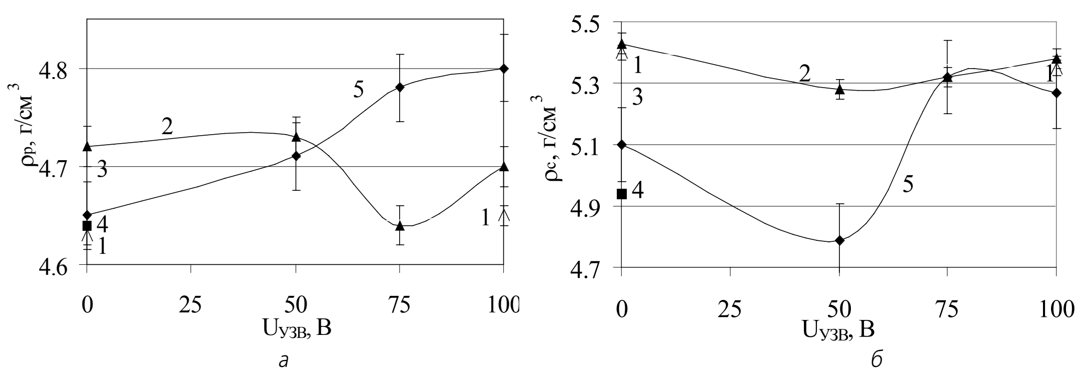


Рис. 2. *Плотность прессовок ρ_p (а) и спечённой ВТСП-керамики ρ_c (б) в зависимости от интенсивности УЗВ и давления прессования (**P**) УДП ВТСП: 1) 746 МПа; 2) 907 МПа; 3) 1069 МПа; и шихты из стандартных реактивов: 4) 746 МПа; 5) 907 МПа*

ции), то в процессе рекристаллизация это направление будет выделенным для роста зёрен. Анизотропные зёрна перовскитоподобной фазы 1-2-3, в которых сверхпроводящие плоскости CuO_2 перпендикулярны направлению усилия прессования, будут преимущественно расти в направлениях вдоль этих плоскостей (вдоль усилия деформации) и достигать значительных размеров (более 10 мкм). Вследствие перераспределения диффузионных потоков вещества вдоль этих направлений, во всех других направлениях рост зёрен ингибируется. Таким образом развивается процесс текстурирования ВТСП-керамики. На рис. 3 показана микроструктура текстурированной керамики 1-2-3, спеченной в указанных условиях (данные сканирующей электронной микроскопии на микроанализаторе SEM-15 Philips получены с помощью В.Н. Лисецкого).

Проведенные нами исследования показали, что образование текстуры при спекании керамики 1-2-3 из синтезированного УДП ВТСП оптимальным образом протекает при давлении одноосного сухого прессования выше 300 МПа, длительности выдержки прессовки при такой нагрузке более 10 ч и температуре спекания 950...975 °С.

Электрофизические свойства ВТСП-керамики и разработанных изделий

Тестирование сверхпроводящих и других физических свойств образцов ВТСП-керамики и разработанных изделий (ВТСП-сквидов, экранов электромагнитных полей, объёмных резонаторов) проводилось нами на калиброванных установках индуктивным методом (T_c; ΔT_c), 4-контактным методом (T_c; ΔT_c; критический ток j_c), а также на специализированном оборудовании в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ (г. Дубна); в Лаборатории СВЧ радиотехники МИРЭА (г. Москва); в НИИ ЯФ при ТПУ, НИИ полупроводниковых приборов, Сибирском физико-техническом институте при ТГУ, КБ "Проект" (г. Томск). В табл. 1, на рис. 4 представлены результаты измерений параметров образцов ВТСП-керамики, изготовленных по описанной выше технологии.

Макетные образцы объёмных СВЧ-резонаторов и ВТСП-экраны электромагнитных полей из керамики 1-2-3 в виде полых цилиндров диаметром 50 мм, высотой 40 мм с толщиной стенки 4 мм вместе с торцевыми дискам диаметром 50 мм толщиной 4 мм были изготовлены по технологии с применением УДП Cu. ВТСП-керамика имела плотность 5,5 г/см^3, критическую температуру T_c = 88 К. Добротность таких резонаторов, измеренная при температуре жидкого гелия T = 4,2 К, составила Q = 2700 на частоте f = 10 ГГц (λ = 3 см), поверхностное сопротивление дисков в тех же условиях – 0,04 Ом (измерения проведены в Лаборатории 46 НИИ ЯФ при ТПУ Г.М. Самойленко).

Таблица 1. *Электрофизические свойства образцов ВТСП-керамики*

Параметр	ρ_c, г/см^3	$d_з$*, мкм	T_c, К	ΔT_c, К	j_c**, А/см^2	Q_1	Q_2
Керамика 1-2-3 на основе УДП Cu	5,9...6,0	10...20	95	3,5	920	150/250	150/241
Керамика 1-2-3 из стандартных реактивов	5,2...5,5	40...50	90	1,5	90	–	–

*$d_з$ – средний размер зёрен по данным оптической и сканирующей электронной микроскопии;

**j_c – плотность критического тока, определённая 4-зондовым методом (77 К, 0 Тл);

Q_1 – добротность шлифованных керамических образцов на частоте f = 3 ГГц (2Δf = 20 МГц) при комнатной температуре (в числителе) и при 77 К (в знаменателе), измеренная в Лаборатории СВЧ радиотехники МИРЭА О.М. Олейником;

Q_2 – добротность тех же образцов, измеренная в тех же условиях через год, свидетельствующая о деградационной устойчивости керамики.

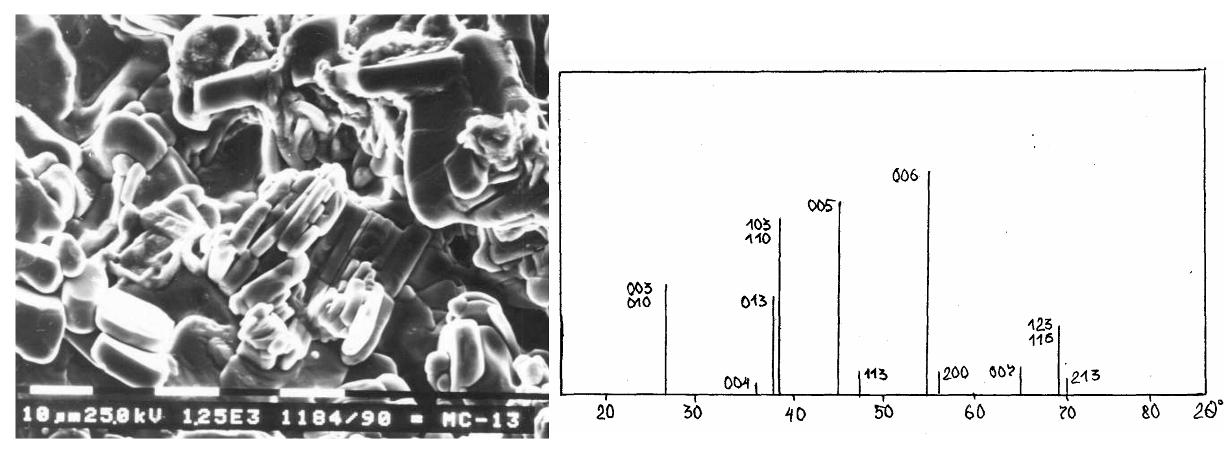


Рис. 3. *СЭМ-изображение текстурированной ВТСП-керамики 1-2-3, спечённой из УДП после предварительного нагружения при прессовании и штрих-диаграмма рентгено-фазового анализа (CoK$_\alpha$-излучение)*

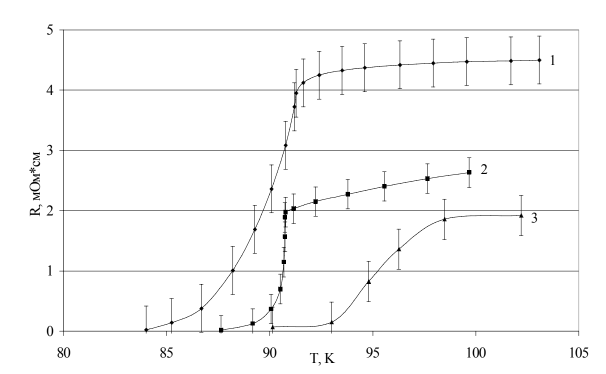


Рис. 4. *Кривые сверхпроводящего перехода для ВТСП-керамики, изготовленной с применением УДП Cu: 1, 2) сухое статическое прессование, спекание при 920 и 950 °С соответственно (измерения T_c проведены в ЛНФ ОИЯИ В.Н. Полушкиным); 3) УЗ-прессование, спекание при 950 °С (измерения T_c проведены в ЛСВЧР МИРЭА А.А. Бушем)*

Испытания таких же цилиндрических образцов в качестве экранов электромагнитных полей были проведены в НИИ ПП (Ю.В. Лиленко) и в СФТИ при ТГУ (А.П. Рябцевым).

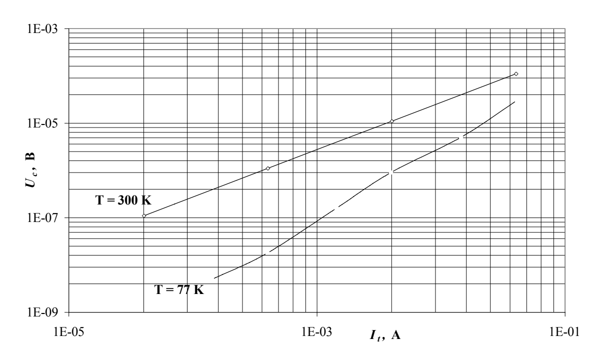


Рис. 5. *Экранирующие свойства ВТСП-цилиндра*

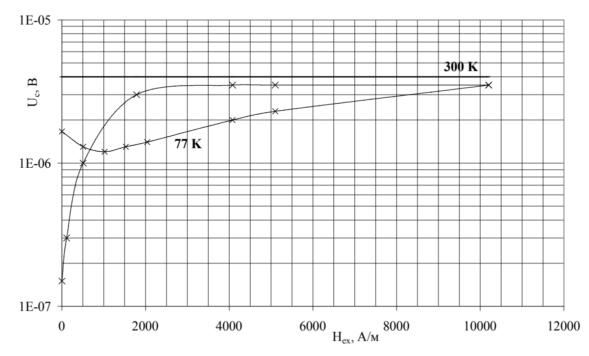


Рис. 6. *Гистерезис ВПХ в сверхпроводящем состоянии (T=77 K) ВТСП-цилиндра*

Применялась методика измерения напряжения U_c на приёмной (внешней) катушке индуктивности, расположенной снаружи ВТСП-цилиндра, при прохождении тестового тока I_t через генерирующую (внутреннюю) катушку, помещённую внутрь полого ВТСП-цилиндра. Зависимости $U_c = f(I_t)$ снимались в сверхпроводящем состоянии экрана (T=77 K) и в нормальном состоянии (при 293 K) – рис. 5. Коэффициент экранирования при T=77 K на частоте 10 кГц составил значение k>100. Гистерезис вольт-полевой характеристики (ВПХ) ВТСП-экрана при 77 K в отличие от константы при 300 K (рис. 6) также свидетельствует о диамагнитных свойствах исследуемого изделия (ток через образец $I_{см}$ = 1,3 мА; f = 10 кГц).

Чувствительность сверхпроводящего квантового интерференционного датчика (сквида) характеризуется параметром β:

$$\beta = 2 \cdot L \cdot \frac{I_c}{\Phi_0}$$

Здесь $L \approx 10^{-9}...10^{-10}$ Гн – индуктивность контура квантования в керамических сквидах, обычно представляющего собой отверстие диаметром 0,5...1,0 мм; I_c – критический ток через джозефсоновский переход (ДП); Φ_0=2,07·10^{-15} B – квант магнитного потока. Для ВТСП-сквидов реально достижимы значения β = 1...2. Поэтому величина I_c должна составлять 1...10 мА. Для ВТСП керамик получены значения плотности критического тока $j_c=I_c/S$=10...10^3 А/см^2 = 0,1...10 мкА/мкм^2 при рабочей температуре 78 K (S – площадь сечения ВТСП-керамики). Отсюда следует, что площадь сечения ДП в сквиде должна находится в пределах 0,1...100 мкм^2, т.е. характерные размеры ДП должны составлять 0,3...10 мкм. Это условие и задает среднее значение зернистости ВТСП керамики. С целью формирования ДП в ВТСП-керамике из зёрен указанных размеров при изготовлении керамических ВТСП-сквидов циммермановского типа нами применялись методы твердофазного синтеза и сухого прессования, описанные выше. ДП формировался в ВТСП-таблетке между двумя отверстиями в процессе формования и спекания плотной текстурированной ВТСП-керамики плотностью 5,7...6,0 г/см^3 с размерами зёрен в плоскости текстуры 10...20 мкм. Затем механическим скрайбированием с контролем под оптическим микроскопом и последующей термообработкой в токе кислорода достигалась требуемая толщина ДП ~10 мкм. Чувствительность сквидов к внешнему магнитному полю достигала значений 1...2 мкВ/Φ_o [9].

Таким образом, по результатам работы получены выводы:

1. В естественных условиях СВС как насыпной шихты состава 1-2-3, так и прессовок не приводит к образованию ВТСП-фазы, для синтеза которой требуются дополнительные отжиги при 950 °С.
2. Инициирование СВС на воздухе электроимпульсом с поверхности прессовок исследованной геометрии наблюдается только для шихты с УДП Cu; применение крупнодисперсной меди в этом случае не обеспечивает необходимого теплового эффекта реакции.
3. Для образования ВТСП-фазы методом СВС требуются реактивы марки не хуже “чда” (прежде всего, окислителя BaO_2).

4. В исследованном диапазоне геометрических размеров оптимальным для СВС ВТСП является фактор формы h_p/D_p=3/14, давление прессования >150 МПа. При этих условиях плотность керамики достигала 4,6 г/см[3], содержание ВТСП-фазы – 54 %, T_c = 86 K, ΔT_c = 5 K.
5. Сухое прессование под действием ультразвука эффективно для крупнодисперсной ВТСП-шихты при амплитуде колебаний матрицы $A_{УЗВ}$ = 10 и 15 мкм, когда проявляются квазирезонансные эффекты совпадения амплитуды колебаний с размерами частиц или агломератов.
6. Образование текстуры при спекании керамики 1-2-3 из синтезированного УДП ВТСП оптимальным образом протекает при давлении одноосного сухого прессования выше 300 МПа, длительности выдержки прессовки при такой нагрузке более 10 ч и температуре спекания 950...975 °С.
7. Технология твердофазного синтеза УДП ВТСП и сухого компактирования эффективна для спекания плотной текстурированной ВТСП-керамики с высокими критическими параметрами и изготовления из неё ВТСП-изделий: экранов электромагнитных полей, резонаторов, сквидов.

Автор выражает признательность за проведение и обсуждение экспериментов всем коллегам, отмеченным в статье, сотрудникам НИЦ "Спектр" ТПУ, Г.Ф. Иванову, а А.П. Ильину – также за предоставление УДП меди.

Работа в части анализа условий УЗ-прессования поддержана РФФИ, грант 01-03-32360.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А. Химические принципы получения металлооксидных сверхпроводников // Успехи химии. — 2000. — Т. 69. — № 1. — С. 3—40.
2. Диденко А.Н., Похолков Ю.П., Хасанов О.Л. и др. Применение ультрадисперсных порошков при синтезе сверхпроводящей керамики Y-Ba-Cu-O // Физикохимия и технология высокотемпературных сверхпроводящих материалов. — М.: Наука, 1989. — С. 133—134.
3. Похолков Ю.П., Хасанов О.Л. Синтез и изучение свойств высокоплотных текстурированных ВТСП-керамик на основе ультрадисперсных порошков // В сб.: Высокотемпературная сверхпроводимость. — Томск: Научный совет по РНТП РСФСР "ВТСП". — 1990. — С. 28—34.
4. Пат. 1829811 РФ. МКИ H01L 39/14. Способ изготовления монофазного высокодисперсного порошка высокотемпературного сверхпроводника $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ / О.Л. Хасанов, Г.Ф. Иванов, Ю.П. Похолков, Г.Г. Савельев. От 23.03.94.
5. Похолков Ю.П., Хасанов О.Л., Соколов В.М. и др. Особенности ультрадисперсной технологии изготовления высокотемпературной сверхпроводящей керамики // Электротехника. — 1996. — № 11. — С. 21—25.
6. Мержанов А.Г., Пересада А.Г., Нерсисян М.Д. и др. // Письма в ЖЭТФ. — 1988. — Т. 8. — Вып. 11. — С. 604—605.
7. Хасанов О.Л., Соколов В.М., Похолков Ю.П. и др. Ультразвуковое компактирование высокодисперсного порошка $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ // Материаловедение высокотемпературных сверхпроводников: Тез. докл. II Международн. конф. — Харьков: Институт монокристаллов НАНУ, 1995. — С. 149.
8. Хасанов О.Л., Соколов В.М., Двилис Э.С. и др. Ультразвуковая технология изготовления конструкционной и функциональной нанокерамики // Перспективные материалы. — 2002. — № 1. — С. 76—83.
9. Похолков Ю.П., Хасанов О.Л., Ройтман М.С. и др. Разработка технологии изготовления керамических ВТСП-сквидов и базового магнитометра на их основе // Конверсия в приборостроении: Тез. докл. научно-техн. семинара. — Томск: ТПУ, 1994. — С. 32.

УДК 621.039.33:541.183.12